

КРАСНЫЕ ШЛАМЫ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА – ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ УРАЛА

С.П. Яценко, Л.А. Пасечник, В.М. Скачков, В.Г. Бамбуров

Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия,

yatsenko@ihim.uran.ru

Переработка бокситов на глинозем с последующим получением алюминия сопровождается выделением значительного количества отвального шлама. Этот отход глиноземного производства токсичен вследствие содержания каустической щелочи, а также таких компонентов, как мышьяк, ванадий и др.

Шлам в виде водной пульпы выбрасывается на шламовые поля, которые занимают сотни гектаров земли и загрязняют окружающую среду на сотни километров токсичной пылью («Три Ущелья», КНР; г. Николаев, Украина). В результате прорывов дамб затопляется не только территория вокруг, и даже населенные пункты (г. Айка, ВНР, г. Пин-Го, КНР). Содержание этих сооружений повышает себестоимость глинозема. Проводимая рекультивация шламоотвалов частично решает экологические проблемы, поскольку в результате покрытия слоем инертных отходов и почвы с последующим травопосевом снимается только вопрос пылеуноса. В настоящее время рекультивирована очень небольшая доля площадей шламоотвалов. Между тем шламы могут служить промышленно значимыми источниками редких металлов (Sc, Y, Zr, Ga, Ti, Ln). При этом содержание основных компонентов шлама остается на достаточно высоком уровне – 12-24 % Al_2O_3 , 20-50% Fe_2O_3 , 3-6% Na_2O . ИХТТ УрО РАН в течение многих лет ведет работу над созданием вариантов технологии полной утилизации техногенных отходов, в том числе красных шламов.

Извлечение глинозема из некондиционного сырья, и шлама глиноземного производства, приобретает все большее значение в связи со снижением запасов качественных бокситов. Сложный состав исходного многокомпонентного сырья и недостаточность теоретических положений переработки отходов обусловили проведение исследований. Определяющими параметрами процесса извлечения глинозема являются вводимые количества щелочи и извести, температура и длительность. В минеральный состав бокситов входит обычно в различных концентрациях комплекс фаз – гиббсит, гематит, каолинит, гетит, шамозит и др., которые вносят примеси фосфора, серы, редких и РЗЭ. Например, содержание шамозита $\{\text{Fe}_4\text{Al}[\text{AlSi}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_6]\}$ в бокситах Тиманского месторождения составляет 17,2%, а в бокситах СУБР – 8,8%. Состав основных компонентов исследуемого шлама гидрохимического передела ОАО «БАЗ» был следующий, масс. %:

Fe_2O_3 – 45,1; Al_2O_3 – 13,8; SiO_2 – 9,3; CaO – 11,0; Na_2O – 3,0; TiO_2 – 4,6. Лимитирующей стадией растворения соединений алюминия является образование гидроксо-алюминатов в растворе. Алюмосиликаты шлама также взаимодействуют с гидроксидом натрия, а в присутствии гидроксида кальция образуется натриево-кальциевый гидроалюмосиликат. Избыток оксида кальция снижает выход глинозема в раствор, так как приводит к образованию наряду с силикатами кальция и алюминаты кальция устойчивые при более низких температурах. В результате исследований при варьировании температуры, продолжительности, концентрации реагентов и др. условий процесса обработки шлама раствором NaOH в присутствии извести разработаны параметры обесщелачивания. При оптимальном соотношении CaO/SiO_2 извлечение глинозема в раствор составило ~70% для температуры 250°C и ~80% для 280°C от исходного содержания в шламе Al_2O_3 13,8 % (Патент РФ №2561417). Со шламами заводов КНР и Казахстана глинозем выбрасывается более 22-26%, поэтому доизвлечение щелочей и оксида алюминия будет значительно выше.

Получение соединений железа из шлама или боксита. Высокое содержание в шламах соединений железа давно привлекает к его извлечению. Обжиг шлама во вращающейся печи при температурах 1000-1100 °C приводит к восстановлению 90-95 % железа. Получаемый огарок перерабатывается на сплав железа с кремния, а шлак – на глинозем. При низком содержании щелочи в шламах предлагается восстановительная плавка с получением чугуна и саморассыпающегося шлака для извлечения глинозема. Имеются также разработки, предлагающие добавлять до 1-4% красного шлама (КШ) в аглошихту и окатыши. Подготовка сухого материала (фильтрация, сушка и доставка) шлама значительно повышают его стоимость и делают его использование в строительстве малорентабельным. Значительное содержание в КШ фосфора и серы ухудшает качество чугуна и сталей. Процесс плавки затратный, энергоемкий, при этом усложняется извлечение других ценных компонентов из шлака. Наиболее рентабельным методом извлечения соединений железа из КШ или боксита является гидротермальный синтез магнитной фазы магнетита (Fe_3O_4) с последующей магнитной сепарацией пульпы. Введение в КШ извести и небольшой добавки соли двухвалентного железа (FeSO_4) с последующей гидротермальной обработкой в автоклаве сопровождается извлечением глинозема и переводом гематита в магнетит. Образование магнетита в щелочном растворе проходит согласно уравнениям:



Отделение образовавшегося магнетита проводили на постоянном магните при $T:Ж = 1:5$ [1]. Содержащийся в боксите (СУБР) магнетит 3-5% в результате технологии по Байеру не претерпевает изменений. Во фракциях крупные черные частицы магнетита обнаруживаются визуально, а немагнитная фракция окрашена в красно-коричневый цвет.

В качестве магнетирующего гематит в составе шлама реагента в другом случае использовался порошок карбонильного железа, который в условиях обработки переходит в магнетит по реакциям:



Восстановление гематита в магнетит водородом при контролируемых условиях проводили японские исследователи [2]. В щелочных растворах восстановление гематита газообразным водородом определяется растворением гематита и осаждением магнетита в виде кораллов с постоянной скоростью их роста. При давлении водорода 4,9 МПа, концентрации Na_2O 0,1 моль/дм³ при 250°C за 30 минут образовалось магнетита 7 масс.%. Степень превращения оксида железа (III) из боксита и КШ в магнетит при гидрохимической обработке шламовой пульпы обратным раствором в присутствии порошка карбонильного железа (ГОСТ 13610-79, марки Р-10) за 60 минут составила 85 %. Снижение степени превращения по сравнению с результатами японских исследователей может быть объяснено более активным действием атомарного водорода в момент его выделения при взаимодействии в щелочном растворе.

Синтез «белой сажи» – аморфного кремнезема. Гидрохимическое вскрытие шламов, каолиновых концентратов и силикатов гидрофторидом аммония (NH_4HF_2), а также их разложение при низкотемпературном (<500°C) спекании позволяет получить высококачественный аморфный кремнезем. Такой материал применяется в больших количествах в высокотехнологичной промышленности (носители катализаторов, адсорбенты и поглотители, армирующие волокна и др.). Шламы с низким содержанием соединений железа успешно могут использоваться для выделения комплексных фторидов кремния, а также титана. Растворимые фториды железа могут быть удалены из осадка выщелачиванием. Гексафторсиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ образуется и возгоняется при 209,6°C с полной сублимацией при 292,4°C. Гематит образует комплексный силикат $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, который выше 400°C разлагается до фторида и далее до оксида железа [3]. В состав нелетучего остатка входят соответствующие фториды кальция, щелочных и редкоземельных металлов, железа и др. [4]. Выщелачивание фторированного остатка позволяет перевести в раствор лантаниды и другие редкие элементы с последующим экстракционным их разделением.

Извлечение скандия, циркония и титана при карбонизации пульпы шлама. Использование выбросов печных газов глиноземных цехов для карбонизации шламовой пульпы снижает рН раствора и приводит к образованию растворимых комплексов скандия, титана, циркония и др. Исследование растворов до и после обработки пульпы в течение 24 часов показало увеличение содержания металлов (исходное/после обработки), мг/л: 0,01/3,4 Sc; 0,05/25,0 Ti; 0,07/44,5 Zr. Многократная обработка новых порций КШ повышает

концентрацию скандия в растворе (30-50 мг/дм³), что в сто раз выше содержания скандия в растворах подземного выщелачивания урана (0,2-0,5 мг/дм³ Sc). Извлечение скандия из КШ превышает 20%. Осветленный раствор далее подвергается стадийному гидролизу. На первой стадии гидролиза (80°C) получен осадок обогащённый диоксидом титана (TiO₂>40%), на второй стадии в более жестких условиях – скандиевый (~2%) концентрат. После растворения из сернокислых растворов производится очистка от примесей (Патенты РФ №№ 2658399, 2478725, 2483131) отделением двойных сульфатов скандия и аммония [5]. Повторное осаждение сульфата или оксалата скандия, промывка и прокаливание осадка позволяют получить оксид скандия чистотой > 99,0%. **Титановый концентрат** после сгущения, промывки и фильтрования на фильтр-прессе может быть передан соответствующим предприятиям. **Карбонизированный красный шлам (ККШ)** после извлечения скандия обладает существенно отличающимися свойствами и меняет свою структуру. ККШ содержит ~3% СО₂ связанного в хелатный комплекс и может найти применение для сорбции токсичных веществ из сточных вод. В случае вывода ККШ на шламохранилище снижается содержание выбрасываемой токсичной щелочи благодаря переводу оставшейся щелочной компоненты в карбонат и гидрокарбонат с понижением рН пульпы.

Проводимые в ИХТТ УрО РАН исследования по переработке шлама и исходного боксита позволяют предложить безотходную технологию с получением железного магнетитового концентрата (Fe>60%), глинозема, нанопорошка диоксида кремния, оксидов скандия и циркония, титанового концентрата. Карбонизированный шлам может использоваться для очистки кислых сточных вод. В предлагаемых процессах в большей части может быть задействована существующая аппаратура глиноземного завода.

Работы выполнены при частичной финансовой поддержке Комплексной программы УрО РАН, проект № 18-3-3-5.

Литература

1. Пасечник Л.А., Яценко С.П., Скачков В.М. и др. // Труды Конгресса «Техноген-2017», ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург: УрО РАН. 2017. С. 54-57.
2. Yanagisawa K., Yamasaki N. // J. Mater Sci. 1991. Vol. 26. P. 473-478.
3. Медянкина И.С., Пасечник Л.А., Сабирзянов Н.А. и др. // Перспективные материалы. 2016. №4. С. 67-72.
4. Медянкина И.С., Пасечник Л.А., Скачков В.М. и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2017. Вып. 9. С. 307-316.
5. Pasechnik L.A., Tyutyunnik A.P., Enyashin A.N. et al. // J. Solid State Chem. 2017. Vol. 255, P. 50-60.